

## 明 細 書

### 硫化リチウムの精製方法

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、電子・電気材料に用いられる硫化リチウムから、硫黄酸化物やN-メチルアミノ酪酸リチウム(以下、LMABという)などの不純物を効率よく除去する、硫化リチウムの精製方法に関する。さらに、該精製方法によって精製された硫化リチウムからなるリチウム二次電池用固体電解質およびそれを用いた固体電池に関する。

#### 背景技術

- [0002] 近年、携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、モーターを動力源とする自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車などに用いられる、高性能リチウム二次電池などの需要が増加している。二次電池とは、充電・放電ができる電池をいう。二次電池は、長期に渡り充放電を繰り返しながら使用されるため、これに用いられる部材には長期安定性や耐久性が求められる。
- [0003] 二次電池に用いられる固体電解質などの原料の純度が低いと、部材の劣化が進行しやすい。それ故、固体電解質などの原料を高純度化する必要がある。
- [0004] 本願出願人は、簡易な手段によって高純度の硫化リチウムを得ることができる硫化リチウムの製造方法を見出した(特開平7-330312号公報)。この方法は、硫化リチウムをN-メチル-2-ピロリドン(以下、NMPという)などの非プロトン性有機溶媒中で製造するものであり、工程の連続化が可能であるため、経済的かつ簡便なものである。しかしながら、得られた硫化リチウムには、NMP由来の不純物であるLMABが混入する。
- [0005] 特開平9-283156号公報には、水酸化リチウムとガス状硫黄源を、130℃以上445℃以下の温度で反応させて硫化リチウムを製造する方法が開示されている。この方法で製造した硫化リチウムには、製造過程で生成した硫黄酸化物(例えば、亜硫酸リチウム、硫酸リチウム、チオ硫酸リチウムなど)などが混入する。
- [0006] 上記のような方法で製造した硫化リチウムを、リチウム二次電池用固体電解質などの原料に用いると、充放電の繰り返しによって固体電解質が劣化し、目的とする電池

性能が発揮できない。

[0007] 上記問題点を解決するため、本発明は、リチウム二次電池用固体電解質の原料である硫化リチウムに含まれる不純物を低減する、硫化リチウムの精製方法を提供することを目的とする。

[0008] さらに、本発明は、不純物が低減された硫化リチウムを用いたリチウム二次電池用固体電解質および、これを用いた固体電池を提供することを目的とする。

### 発明の開示

[0009] 上記目的を達成するため、本発明者らは鋭意研究を重ね、上記特開平7-330312号公報に開示されている方法によって製造した硫化リチウムを、NMPなどの100℃以上の沸点を有する有機溶媒を用い、100℃以上の温度で洗浄することにより、不純物を効率よく除去できることを見出し、本発明を完成させた。

[0010] すなわち、本発明の第1の態様は、非プロトン性有機溶媒中で水酸化リチウムと硫化水素とを反応させて得た硫化リチウムを、有機溶媒を用い、100℃以上の温度で洗浄することを特徴とする硫化リチウムの精製方法を提供する。

[0011] 本発明の第2の態様は、上記第1の態様の方法で精製された硫化リチウムを用いたリチウム二次電池用固体電解質を提供する。

[0012] 本発明の第3の態様は、上記第2の態様のリチウム二次電池用固体電解質を用いた固体電池を提供する。

[0013] 本発明によれば、硫黄酸化物の含有量が0.15質量%以下およびLMABの含有量が0.1質量%以下まで低減された高純度の硫化リチウムを経済的に得ることができる。

[0014] また、得られた高純度の硫化リチウムを用いたリチウム二次電池用固体電解質は、不純物に起因する劣化が抑えられ、長期安定性に優れたリチウム二次電池(固体電池)を得ることができる。

### 発明を実施するための最良の形態

[0015] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の第1の態様である硫化リチウムの精製方法(以下、本発明の方法という)は、非プロトン性有機溶媒中で水酸化リチウムと硫化水素とを反応させて得た硫化リチ

ウムを、有機溶媒を用い、100℃以上の温度で洗浄することを特徴とする。

[0016] 本発明の方法において精製される硫化リチウムは、前記特開平7-330312号公報記載の硫化リチウムの製造方法によって製造されたものである。より詳細には、特開平7-330312号公報記載の製造方法は、0-150℃において、非プロトン性有機溶媒中に硫化水素を吹き込みながら水酸化リチウムと硫化水素とを反応させて水硫化リチウムを生成し、次いで、150-200℃において、硫化水素を吹き込まないでこの反応液を脱硫化水素化して硫化リチウムを生成するか、または150-200℃において、非プロトン性有機溶媒中で水酸化リチウムと硫化水素とを反応させ、直接硫化リチウムを生成するものである。

[0017] 硫化リチウムの製造に用いられる非プロトン性有機溶媒としては、一般に、非プロトン性の極性有機化合物（たとえば、アミド化合物、ラクタム化合物、尿素化合物、有機イオウ化合物、環式有機リン化合物など）を、単独溶媒として、または、混合溶媒として、好適に使用することができる。

[0018] 前記各種の非プロトン性有機溶媒の中でも、好ましいのはN-メチル-2-ピロリドン、N-アルキルカプロラクタムおよびN-アルキルピロリドンであり、特に好ましいのはN-メチル-2-ピロリドンである。

[0019] 硫化リチウム製造の原料である水酸化リチウムとしては、特に制限はなく、高純度である限り市販の製品を使用することができる。また、もう一方の原料である硫化水素も特に制限はない。また、硫化リチウム製造の反応条件、原料の使用割合などは、特開平7-330312号公報の記載に従う。

[0020] 本発明の方法は、特開平7-330312号公報記載の上記方法で製造された硫化リチウムを、有機溶媒を用い、100℃以上の温度で洗浄することに特徴がある。有機溶媒を100℃以上の温度で用いる理由は、硫化リチウム製造時に用いる非プロトン性有機溶媒がNMPである場合に生成される不純物LMABが、有機溶媒に可溶化する温度が100℃だからである。LMABを洗浄用の有機溶媒に溶解させて、硫化リチウムから除去するためである。

従って、有機溶媒の温度は100℃以上であれば、特に限定は無く適宜選択できる。しかしながら、有機溶媒の温度は沸点以下であり、例えば、NMPを用いた場合、常

圧では沸点の203℃以下であり、密閉容器等を用いた場合の加圧下では通常250℃以下である。

- [0021] 本発明の方法において、洗浄に用いる有機溶媒は非プロトン性極性溶媒であることが好ましく、さらに、硫化リチウム製造に使用する非プロトン性有機溶媒と洗浄に用いる非プロトン性極性有機溶媒とが同一であることがより好ましい。
- [0022] 洗浄に好ましく用いられる非プロトン性極性有機溶媒としては、例えば、アミド化合物、ラクタム化合物、尿素化合物、有機硫黄化合物、環式有機リン化合物などの非プロトン性の極性有機化合物が挙げられ、単独溶媒または、混合溶媒として好適に使用することができる。これら非プロトン性の極性有機溶媒のうち前記アミド化合物としては、例えば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジプロピルアセトアミド、N, N-ジメチル安息香酸アミドなどを挙げるができる。また、前記ラクタム化合物としては、例えば、カプロラクタム、N-メチルカプロラクタム、N-エチルカプロラクタム、N-イソプロピルカプロラクタム、N-イソブチルカプロラクタム、N-ノルマルプロピルカプロラクタム、N-ノルマルブチルカプロラクタム、N-シクロヘキシルカプロラクタムなどのN-アルキルカプロラクタム類、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、N-エチル-2-ピロリドン、N-イソプロピル-2-ピロリドン、N-イソブチル-2-ピロリドン、N-ノルマルプロピル-2-ピロリドン、N-ノルマルブチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、N-メチル-3-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-3-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-3, 4, 5-トリメチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ピペリドン、N-エチル-2-ピペリドン、N-イソプロピル-2-ピペリドン、N-メチル-6-メチル-2-ピペリドン、N-メチル-3-エチル-2-ピペリドンなどを挙げるができる。前記有機硫黄化合物としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジフェニレンスルホン、1-メチル-1-オキソスルホラン、1-フェニル-1-オキソスルホランなどを挙げるができる。これら各種の非プロトン性有機化合物はそれぞれ一種単独で、または二種以上を混合して、さらには本発明の目的に支障の無い他の溶媒成分と混合して、前記非プロトン性有機溶媒として使用することができる。前記各種の非プロトン性有機溶媒の中でも、好ましいのは、N-アルキルカプロラクタムおよび、N-アルキルピロリドンであり、特に好ましい

のはN-メチル-2-ピロリドン(NMP)である。

- [0023] 洗浄に使用する有機溶媒の量は特に限定されず、また、洗浄の回数も特に限定されないが、2回以上であることが好ましい。
- [0024] 本発明の方法において、洗浄は、窒素、アルゴンなどの不活性ガス下で行うことが好ましい。
- [0025] 次に、本発明の方法における操作を、硫化リチウム製造用の非プロトン性有機溶媒および洗浄用の有機溶媒が共にNMPである場合を例として説明する。
- [0026] (1)前記特開平7-330312号公報記載の方法で、非プロトン性有機溶媒としてNMPを用いて硫化リチウムを製造する。
- [0027] (2)得られたスラリー反応溶液(NMP-硫化リチウムスラリー)のNMPを、100℃以上の温度で、デカンテーションまたは濾過する。
- [0028] (3)得られた粗硫化リチウムにNMPを添加し、100℃以上の温度で硫化リチウムを洗浄し、100℃以上の温度で、窒素などの不活性ガス下で、デカンテーションまたは濾過を行う。この洗浄操作を1回以上行う。
- [0029] (4)洗浄された硫化リチウムを、洗浄に使用したNMPの沸点以上の温度で、窒素などの不活性ガス気流下で、常圧または減圧下で、5分以上(好ましくは約2〜3時間以上)乾燥し、精製された硫化リチウムを得る。
- [0030] 本発明の方法によれば、硫黄酸化物の総含有量が0.15質量%以下、好ましくは0.1質量%以下であり、N-メチルアミノ酪酸リチウム(LMAB)の含有量が0.1質量%以下である高度に精製された硫化リチウムが得られる。
- [0031] 尚、硫黄酸化物の総含有量およびN-メチルアミノ酪酸リチウム(LMAB)の含有量は、洗浄を繰り返す程少なくなり、少ないほど好ましい。しかし、現実の製造プロセスを考慮すると洗浄回数は10回程度以内になると考えられる。洗浄を10回程度繰り返すことにより、硫黄酸化物の総含有量は約0.001質量%、N-メチルアミノ酪酸リチウム(LMAB)の含有量は約0.0005質量%まで減らすことが可能である。
- [0032] 次に、本発明の第2および第3の態様である、上記本発明の方法によって精製された硫化リチウムを用いたリチウム二次電池用固体電解質およびそれを用いた固体電池について説明する。

- [0033] 本発明の方法によって精製された硫化リチウムを原料として、固体電解質を合成した場合は、イオン伝導度が $1.0 \times 10^{-3} \text{ s/cm}$ 、好ましくは $1.1 \times 10^{-3} \text{ s/cm}$ 以上であり、リチウム二次電池用固体電解質として利用するのに好ましい電気的特性を有している。
- [0034] 上記本発明の方法によって精製された硫化リチウムは、電池の長期安定性に悪影響を与える不純物が低減されており、さらに、理由は明らかではないが、精製後の不純物の含まれ方がリチウム二次電池用固体電解質として好ましいイオン伝導度を有しており、充放電を繰り返しても長期に渡って目的とする電池性能を保持することができる。
- [0035] 上記のように優れた特性を有するリチウム二次電池用固体電解質を用いることにより、長期安定性に優れる固体電池が得られる。
- [0036] 本発明の方法によって精製された硫化リチウムを、リチウム二次電池用固体電解質とする方法およびこれを用いて固体電池を製造する方法は、従来公知の方法を用いることができる。
- [0037] 以下、実施例、比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。

#### [実施例1]

##### (1) 硫化リチウムの製造

硫化リチウムは、特開平7-330312号公報の第1の態様(2工程法)の方法にしたがって製造した。具体的には、攪拌翼のついた10リットルオートクレーブにN-メチル-2-ピロリドン(NMP)3326.4g(33.6モル)および水酸化リチウム287.4g(12モル)を仕込み、300rpm、130℃に昇温した。昇温後、液中に硫化水素を3リットル/分の供給速度で2時間吹き込んだ。続いてこの反応液を窒素気流下(200cc/分)昇温し、反応した硫化水素の一部を脱硫化水素化した。昇温するにつれ、上記硫化水素と水酸化リチウムの反応により副生した水が蒸発を始めたが、この水はコンデンサにより凝縮し系外に抜き出した。水を系外に留去すると共に反応液の温度は上昇するが、180℃に達した時点で昇温を停止し、一定温度に保持した。脱硫化水素反応が終了後(約80分)反応を終了し、硫化リチウムを得た。

- [0038] (2) 硫化リチウムの精製

上記(1)で得られた500mLのスラリー反応溶液(NMP-硫化リチウムスラリー)中のNMPをデカンテーションした後、脱水したNMP 100mLを加え、105℃で約1時間攪拌した。その温度のままNMPをデカンテーションした。さらにNMP 100mLを加え、105℃で約1時間攪拌し、その温度のままNMPをデカンテーションし、同様の操作を合計4回繰り返した。デカンテーション終了後、窒素気流下230℃(NMPの沸点以上の温度)で硫化リチウムを常圧下で3時間乾燥した。得られた硫化リチウム中の不純物含有量を測定した。得られた結果を下記表1に示す。

[0039] なお、不純物である、亜硫酸リチウム( $\text{Li}_2\text{SO}_3$ )、硫酸リチウム( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ )、チオ硫酸リチウム( $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )およびN-メチルアミノ酪酸リチウム(LMAB)は、イオンクロマトグラフ法により定量した。

[0040] [実施例2]

実施例1において、窒素気流下230℃常圧乾燥を、230℃減圧乾燥に変更した以外は実施例1と同様にして硫化リチウムを得た。得られた硫化リチウム中の不純物含有量を測定した結果を下記表1に示す。

[0041] [実施例3]

実施例2において、NMPによる洗浄を10回繰り返した以外は、実施例2と同様にして硫化リチウムを得た。得られた硫化リチウム中の不純物含有量を測定した結果を下記表1に示す。

[0042] [比較例1]

実施例1において製造された500mLのスラリー反応溶液(NMP-硫化リチウムスラリー)中のNMPをデカンテーションして得た粗硫化リチウム(すなわち、NMPによる洗浄を行わなかった硫化リチウム)中の不純物含有量を測定した結果を下記表1に示す。

[0043] [比較例2]

実施例1において、洗浄温度を105℃から常温に変更した以外は実施例1と同様にして硫化リチウムを得た。得られた硫化リチウム中の不純物含有量を測定した結果を下記表1に示す。

[0044] [比較例3]

実施例1において、洗浄溶媒を、ジメトキシエタン(沸点:82〜83℃)に変更し、洗浄温度を70℃にした以外は実施例1と同様にして硫化リチウムを得た。得られた硫化リチウム中の不純物含有量を測定した結果を下記表1に示す。

[0045] [比較例4〜6]

特開平7-330312号公報記載の方法とは異なる方法で製造された、下記の硫化リチウム市販品中の不純物含有量を測定した結果を下記1に示す。

[0046] 比較例4:亜硫酸リチウム;Aldrich Chemical Company, Inc. 製

比較例5:亜硫酸リチウム;フルウチ化学(株)製

比較例6:亜硫酸リチウム;キシダ化学(株)製

[0047] [表1]

	Li <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (質量%)	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (質量%)	Li <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (質量%)	LMAB (質量%)
実施例1	0.08	0.05	0.00	0.07
実施例2	0.07	0.04	0.00	0.06
実施例3	0.0006	0.0004	0.0000	0.0005
比較例1	0.37	0.17	0.01	5.00
比較例2	0.30	0.15	0.01	5.00
比較例3	0.09	0.04	0.01	4.60
比較例4	—	3.90	0.78	0.00
比較例5	—	5.90	1.80	0.00
比較例6	—	5.20	1.90	0.00

[0048] 表1の結果から、特開平7-330312号公報記載の方法によって製造され、精製されていない粗硫化リチウム(比較例1)に比べ、実施例1および2で得られた精製された硫化リチウムは、いずれの不純物も低減されていることがわかる。

[0049] 100℃未満の洗浄温度で洗浄した比較例2では、亜硫酸リチウムおよび硫酸リチウムの含有量については、実施例1および2と同などに低減されているが、チオ硫酸リチウムおよびN-メチル酪酸リチウム(LMAB)の含有量については、低減されていないことがわかる。

[0050] また、特開平7-330312号公報記載の方法とは異なる方法で製造された比較例4〜6の市販の硫化リチウムは、LMABは元々含まれていないものの、特開平7-330312号公報記載の方法で製造された硫化リチウム(比較例1)と比べて非常に多量の



硫黄酸化物が含まれていることがわかる。

実施例1および比較例2の結果から、同一の溶媒を用いた場合であっても、洗浄温度が100℃未満では、所望の洗浄効果は得られないことがわかる。

#### 産業上の利用可能性

- [0051] 特開平7-330312号公報記載の方法によって製造された硫化リチウムを精製する、本発明の方法によれば、硫黄酸化物やLMABなどの、リチウム二次電池の長期安定性を低下させる不純物を経済的に低減することができ、ひいては、長期安定性に優れたリチウム二次電池用固体電解質およびそれを用いた優れた電池性能を有する固体電池が提供できる。

## 請求の範囲

- [1] 非プロトン性有機溶媒中で水酸化リチウムと硫化水素とを反応させて得た硫化リチウムを、有機溶媒を用い、100℃以上の温度で洗浄することを特徴とする硫化リチウムの精製方法。
- [2] 洗浄に用いる有機溶媒が、非プロトン性極性溶媒であることを特徴とする請求項1に記載の精製方法。
- [3] 洗浄に用いる有機溶媒が、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)であることを特徴とする請求項2に記載の精製方法。
- [4] 硫黄酸化物の総含有量が0.15質量%以下であり、N-メチルアミノ酪酸リチウム(LMAB)の含有量が0.1質量%以下であることを特徴とする、請求項1〜3のいずれか1項に記載の精製方法によって得られる硫化リチウム。
- [5] 請求項4に記載の硫化リチウムを用いたリチウム二次電池用固体電解質。
- [6] イオン伝導度が $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上であることを特徴とする請求項5に記載のリチウム二次電池用固体電解質。
- [7] 請求項5に記載のリチウム二次電池用固体電解質を用いた固体電池。
- [8] 請求項6に記載のリチウム二次電池用固体電解質を用いた固体電池。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015231

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C01B17/36, H01M10/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C01B17/36, H01M10/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-278423 A (Furukawa Kikai Kinzoku Kabushiki Kaisha), 28 October, 1997 (28.10.97), Claims; examples ; table 1 & EP 802159 A	1-4
A	JP 10-130005 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 19 May, 1998 (19.05.98), Claims; example 1 (Family: none)	1-4
A	JP 9-301706 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 25 November, 1997 (25.11.97), Claims; examples; Figs. 1 to 6 (Family: none)	4-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
24 December, 2004 (24.12.04)

Date of mailing of the international search report  
18 January, 2005 (18.01.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C01B17/36 H01M10/36

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C01B17/36 H01M10/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 9-278423 A(古河機械金属株式会社)1997. 10. 28 特許請求の範囲, 実施例, 表1&EP 802159 A	1-4
A	JP 10-130005 A(出光石油化学株式会社)1998. 5. 19 特許請求の範囲, 実施例1 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 9-301706 A(松下電器産業株式会社)1997. 11. 25 特許請求の範囲, 実施例, 図1-6 (ファミリーなし)	4-8

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 12. 2004

国際調査報告の発送日

18. 1. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大工原 大二

4G

9343

電話番号 03-3581-1101 内線 3416